

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. März 2001 (08.03.2001)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
PCT WO 01/16193 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: C08F 20/34,
A01N 33/12

[DE/DE]; Zum Beuel 14, D-51570 Windeck (DE). KOSS-
MANN, Beate [DE/DE]; Ribbertstrasse 13, D-58091 Ha-
gen (DE). OLES, Markus [DE/DE]; Im Mühlenwinkel 2,
D-45525 Hattingen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/06812

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. Juli 2000 (17.07.2000)

(74) Gemeinsamer Vertreter: CREAVIS GESELLSCHAFT
FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH;
Patente + Marken, Bau 1042 / PB 15, D-45764 Marl (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BR, CA, CN, IL, JP,
KR, NO, NZ, PL, RU, US.

(30) Angaben zur Priorität:
199 40 697.9 27. August 1999 (27.08.1999) DE
199 52 221.9 29. Oktober 1999 (29.10.1999) DE
199 55 992.9 20. November 1999 (20.11.1999) DE

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, DE, ES, FI, FR, GB, IE, IT, NL, PT, SE).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECH-
NOLOGIE UND INNOVATION MBH [DE/DE];
Paul-Baumann-Strasse 1, D-45772 Marl (DE).

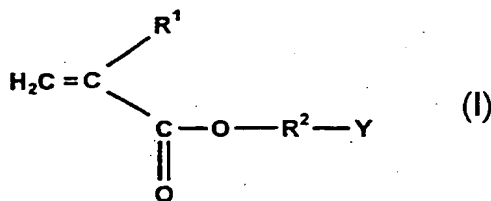
Veröffentlicht:
— Mit internationalem Recherchenbericht.

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): OTTERSACH, Peter

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COPOLYMERS OF ACRYLOYLOXYALKYLAMINO COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: COPOLYMERE VON ACRYLOYLOXYALKYLAMINOVERBINDUNGEN



(57) Abstract: The invention relates to antimicrobial polymers which are produced by copolymerising a monomer of formula (I) wherein R¹= -H or -CH₃, R²= a branched or unbranched aliphatic hydrocarbon radical with 1 to 5 carbon atoms, Y = NR³R⁴, N⁺R³R⁴R⁵X⁻, R³, R⁴, R⁵ = a substituted or unsubstituted, branched or unbranched aliphatic or aromatic hydrocarbon radical with 1 to 50 carbon atoms, R³, R⁴ and R⁵ being the same or different, and X⁻ = CH₃SO₄⁻, NO₃⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, CH₃CH₂⁻, NO₂⁻, NO⁻, CN⁻, SCN⁻, CNO⁻, ClO⁻, ClO₂⁻, ClO₃⁻, ClO₄⁻; with other aliphatically unsaturated monomers. The invention also relates to a method for producing said polymers. The monomers

of formula (I) can be especially, benzophenone derivatives. The polymers can also be produced by graft copolymerisation of a substrate, whereby a covalently bonded coating is obtained on the substrate surface. The inventive antimicrobial polymers can be used as a microbicide coating on e.g., hygiene items or in the area of medicine, and in paints or protective coatings.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft antimikrobielle Polymere, die durch Copolymerisation eines Monomeren der Formel (I) mit R¹ = -H oder -CH₃, R² = verzweigter oder unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Y = NR³R⁴, N⁺R³R⁴R⁵X⁻, R³, R⁴, R⁵ = substituierter oder unsubstituierter, verzweigter oder unverzweigter aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, wobei R³, R⁴ und R⁵ gleich oder verschieden sein können und X⁻ = CH₃SO₄⁻, NO₃⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, CH₃CH₂⁻, NO₂⁻, NO⁻, CN⁻, SCN⁻, CNO⁻, ClO⁻, ClO₂⁻, ClO₃⁻, ClO₄⁻ mit weiteren aliphatisch ungesättigten Monomeren erhalten werden und ein Verfahren zu deren Herstellung. Monomere der Formel (I) können insbesondere Benzophenonderivate sein. Die Polymere können auch durch Pfropfcopolymerisation eines Substrats hergestellt werden, wobei eine kovalent gebundene Beschichtung auf der Substratoberfläche erhalten wird. Die antimikrobiellen Polymere können als mikrobizide Beschichtung u. a. auf Hygieneartikeln oder im medizinischen Bereich sowie in Lacken oder Schutzanstrichen verwendet werden.

WO 01/16193 A1

Copolymere von Acryloyloxyalkylaminoverbindungen

Die Erfindung betrifft antimikrobielle Polymere, die durch Copolymerisation von Acryloyloxyalkylaminoverbindungen mit weiteren Monomeren erhalten werden. Weiterhin
5 betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung und Verwendung dieser antimikrobiellen Polymere.

Desweiteren betrifft die Erfindung antimikrobielle Polymere, die durch Pfropfcopolymerisation von Acryloyloxyalkylaminoverbindungen mit weiteren Monomeren auf einem Substrat erhalten
10 werden, weiterhin ein Verfahren zu ihrer Herstellung und deren Verwendung.

Acryloyloxyalkylaminoverbindungen im Sinn der vorliegenden Erfindung sind insbesondere Acryloyloxyalkylammoniumsalze, bevorzugt Acryloyloxyalkylbenzophenonammoniumsalze und Acryloyloxyalkyldialkylamine.

15 Besiedlungen und Ausbreitungen von Bakterien auf Oberflächen von Rohrleitungen, Behältern oder Verpackungen sind im hohen Maße unerwünscht. Es bilden sich häufig Schleimschichten, die Mikrobenpopulationen extrem ansteigen lassen, die Wasser-, Getränke- und Lebensmittelqualitäten nachhaltig beeinträchtigen und sogar zum Verderben der Ware sowie
20 zur gesundheitlichen Schädigung der Verbraucher führen können.

Aus allen Lebensbereichen, in denen Hygiene von Bedeutung ist, sind Bakterien fernzuhalten. Davon betroffen sind Textilien für den direkten Körperkontakt, insbesondere für den Intimbereich und für die Kranken- und Altenpflege. Außerdem sind Bakterien fernzuhalten von Möbel-
25 und Geräteoberflächen in Pflegestationen, insbesondere im Bereich der Intensivpflege und der Kleinstkinder-Pflege, in Krankenhäusern, insbesondere in Räumen für medizinische Eingriffe und in Isolierstationen für kritische Infektionsfälle sowie in Toiletten.

Gegenwärtig werden Geräte, Oberflächen von Möbeln und Textilien gegen Bakterien im
30 Bedarfsfall oder auch vorsorglich mit Chemikalien oder deren Lösungen sowie Mischungen behandelt, die als Desinfektionsmittel mehr oder weniger breit und massiv antimikrobiell

wirken. Solche chemischen Mittel wirken unspezifisch, sind häufig selbst toxisch oder reizend oder bilden gesundheitlich bedenkliche Abbauprodukte. Häufig zeigen sich auch Unverträglichkeiten bei entsprechend sensibilisierten Personen.

- 5 Eine weitere Vorgehensweise gegen oberflächige Bakterienausbreitungen stellt die Einarbeitung antimikrobiell wirkender Substanzen in eine Matrix dar.

Tert.-Butylaminoethylmethacrylat ist ein handelsübliches Monomer der Methacrylatchemie und wird insbesondere als hydrophiler Bestandteil in Copolymerisationen eingesetzt. So wird in EP-
10 PS 0 290 676 der Einsatz verschiedener Polyacrylate und Polymethacrylate als Matrix für die Immobilisierung von bakteriziden quaternären Ammoniumverbindungen beschrieben.

Aus einem anderen technischen Bereich offenbart US-PS 4 532 269 ein Terpolymer aus Butylmethacrylat, Tributylzinnmethacrylat und tert.-Butylaminoethylmethacrylat. Dieses
15 Polymer wird als antimikrobieller Schiffsanstrich verwendet, wobei das hydrophile tert.-Butylaminoethylmethacrylat die langsame Erosion des Polymers fördert und so das hochtoxische Tributylzinnmethacrylat als antimikrobiellen Wirkstoff freisetzt.

In diesen Anwendungen ist das mit Aminomethacrylaten hergestellte Copolymer nur Matrix
20 oder Trägersubstanz für zugesetzte mikrobizide Wirkstoffe, die aus dem Trägerstoff diffundieren oder migrieren können. Polymere dieser Art verlieren mehr oder weniger schnell ihre Wirkung, wenn an der Oberfläche die notwendige „minimale inhibitorische Konzentration,, (MIK) nicht mehr erreicht wird.

25 Aus den europäischen Patentanmeldungen 0 862 858 und 0 862 859 ist bekannt, daß Homo- und Copolymere von tert.-Butylaminoethylmethacrylat, einem Methacrylsäureester mit sekundärer Aminofunktion, inhärent mikrobizide Eigenschaften besitzen. Um unerwünschten Anpassungsvorgängen der mikrobiellen Lebensformen, gerade auch in Anbetracht der aus der Antibiotikaforschung bekannten Resistenzentwicklungen von Keimen, wirksam entgegenzu-
30 treten, müssen auch zukünftig Systeme auf Basis neuartiger Zusammensetzungen und verbesserter Wirksamkeit entwickelt werden.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, neuartige, antimikrobiell wirksame Polymere zu entwickeln, die die Ansiedelung und Verbreitung von Bakterien auf Oberflächen verhindern.

5 Die Verwendung von 2-Methacryloyloxyethylderivaten als kationischer Bestandteil in Copolymerisationen ist aus anderen technischen Gebieten bekannt. EP 0 322 234 beschreibt in diesem Zusammenhang die Synthese von Terpolymeren, die neben 2-Methacryloyloxyethylderivaten Rückstände aus dessen Herstellung und weitere Monomere enthalten, als Entwässerungshilfsmittel. Polymere mit einer undefinierten Zusammensetzung
10 sind insbesondere im medizinischen Bereich nicht einsetzbar. Des Weiteren finden 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumsalze z.B. Verwendung als Hilfsmittel zur Herstellung von Polymerdispersionen, wie in US 5 696 194 näher erläutert wird, bzw. als Hilfsmittel für Farbstoffsysteme, wie in US 4 168 976 beschrieben.

15 2-Diethylaminoethylmethacrylat ist ein an sich bekannter Baustein der Acrylatchemie. So beschreibt EP 0 353 899 eine Beschichtungszusammensetzung, basierend auf Quaterpolymeren mit einem Anteil an 2-Diethylaminoethylmethacrylat von bis zu 10 Gew.-%. Weiterhin wird 2-Diethylaminoethylmethacrylat als Comonomerbaustein in Polymeren zur Abwasserbehandlung eingesetzt, so beschrieben in EP 0 630 858.

20

US 3 829 654 beschreibt die Verwendung von Aminomethacrylaten in Copolymeren zur Beschichtung von Futtermitteln. Hier wird insbesondere der Einsatz von Tert.-butylaminoethylmethacrylat oder Dimethylaminoethylmethacrylat mit Styrol, Methylmethacrylat oder Vinylacetat als Comonomer offenbart. Diese Copolymere enthalten
25 weniger als 50 Gew.-% der Aminomethylacrylatkomponente, da größere Anteile einen negativen Effekt auf die Löslichkeit der Futtermittelbeschichtung im Magen haben.

EP 0 241 027 beschreibt die Verwendung von Aminomethacrylaten in UV-härtbaren Kleberkompositionen, wobei die Kompositionen aus einer Epoxy- oder Isocyanatkomponente,
30 einem Härter und einer photopolymerisierbaren Vinylkomponente aufgebaut sind.

In EP 0 353 899 wird die Herstellung eines Polyanhydrids offenbart, das neben den

Anhydridfunktionen N,N-Dialkylaminoalkylgruppen oder N-Alkylimide enthält. Ein solches Copolymer kann z. B. durch Polyaddition von olefinisch ungesättigten Dicarbonsäuren mit olefinisch ungesättigten Dialkylaminoalkylacrylaten hergestellt werden. Die so hergestellten Polyanhydride eignen sich besonders für Beschichtungen, die weiter vernetzt werden, wie z. B. Lacke im Automobilbau.

Aus einem anderen technischen Gebiet ist bekannt, Polysiloxanblockcopolymere mit Aminoalkylmethacrylaten als Comonomer in der Haarkosmetik zu verwenden. EP 0 582 152 offenbart ein solches Copolymer, z. B. als Shampookomponente.

Die Herstellung oder Verwendung von Copolymeren, die Acryloyloxyalkyldialkylamine mit weiteren olefinisch ungesättigten Monomeren in mikrobizid wirkenden Anteilen enthalten, ist nicht bekannt.

Benzophenonderivate von Acryloyloxyalkylammoniumsalzen sind als Photoinitiator in radikalischen Polymerisationen bekannt. So beschreibt EP 0 333 291 die Herstellung von verschiedenen Benzophenon-Acryloyloxyalkylammoniumsalzen und deren Verwendung als Photoinitiator für wasserlösliche Monomerenmischungen. Die Verwendungen dieser Verbindungen als Photoinitiator für wässrige, polymerisierbare Systeme in Tintenstrahldruckern mit UV-härtbarer Tinte ist in US 5 623 001 offenbart. Der Anteil an Photoinitiator in der Tinte beträgt 2 bis 12 Gew.-%.

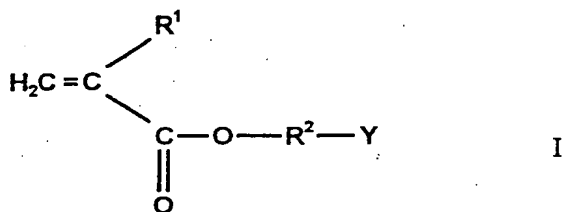
Aus einem anderen technischen Gebiet beschreibt WO 87/24376 die Herstellung und Verwendung von Benzophenonderivaten von Acryloylalkylammoniumsalzen in Klebekompositionen. Hier werden Precursor für Klebefolien hergestellt, indem zunächst eine wässrige Reaktionsmischung aus z. B. Acrylsäure, einen wasserlöslichen Radikalstarter sowie einem wasserlöslichen Photoinitiator thermisch polymerisiert wird. Anschließend wird das so erhaltene Polymer mit UV-Strahlung nachvernetzt. Die als nachvernetzender Photoinitiator verwendeten Benzophenonderivate werden mit einem Anteil von ca. 1.2 Gew.-% an der Reaktionsmischung, d. h. bezogen auf die Monomeren mit einem Anteil von 1 : 1000 bis 1 : 50, eingesetzt. Eine antimikrobielle Wirkung des so hergestellten Copolymers –

insbesondere im vernetzten Zustand – ist nicht oder nur in einem vernachlässigendem Maße vorhanden.

Die Verwendung von anderen Acryloyloxyethylderivaten als kationischer Bestandteil in Copolymerisationen ist aus weiteren technischen Gebieten bekannt. EP 0 322 234 beschreibt in diesem Zusammenhang die Synthese von Terpolymeren, die neben 2-Methacryloyloxyethylderivaten Rückstände aus dessen Herstellung und weiteren Monomeren enthalten, als Entwässerungshilfsmittel. Polymere mit einer undefinierten Zusammensetzung sind insbesondere im medizinischen Bereich nicht einsetzbar. Des Weiteren finden 2-Methacryloyloxyethyltrimethylbenzylammoniumsalze z.B. Verwendung als Hilfsmittel zur Herstellung von Polymerdispersionen, wie in US 5 696 194 näher erläutert wird, bzw. als Hilfsmittel für Farbstoffsysteme, wie in US 4 168 976 beschrieben.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß durch Copolymerisation von Acryloyloxyalkylaminoverbindungen mit aliphatisch ungesättigten Monomeren bzw. durch Pfcopolymerisation dieser Komponenten auf einem Substrat Polymere mit einer Oberfläche erhalten werden, die dauerhaft mikrobizid ist, durch Lösemittel und physikalische Beanspruchungen nicht angegriffen wird und keine Migration zeigt. Dabei ist es nicht nötig, weitere biozide Wirkstoffe einzusetzen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher antimikrobielle Copolymere, die durch Copolymerisation eines Monomeren der Formel I



mit

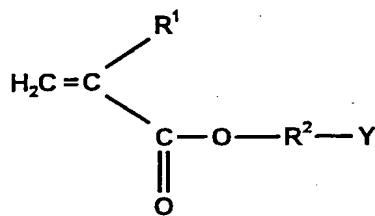
$\text{R}^1 = -\text{H}$ oder $-\text{CH}_3$,

$\text{R}^2 =$ verzweigter oder unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit

1 bis 5 Kohlenstoffatomen,
 $Y = NR^3R^4, N^+R^3R^4R^5 X^-$
 $R^3, R^4, R^5 =$ substituierter oder unsubstituierter, verzweigter oder unverzweigter
 aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50
 Kohlenstoffatomen, wobei R^3, R^4 und R^5 gleich oder verschieden sein
 können und
 $X^- = CH_3SO_4^-, NO_3^-, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, CH_3CH_2^-, NO_2^-, NO^-, CN^-, SCN^-, CNO^-,$
 $ClO^-, ClO_2^-, ClO_3^-, ClO_4^-$

mit mindestens einem weiteren aliphatisch ungesättigten Monomeren erhalten werden.

Weiterhin ist ein Verfahren zur Herstellung antimikrobieller Copolymere Gegenstand der vorliegenden Erfindung, wobei eine Copolymerisation von Monomeren der Formel I



I

mit

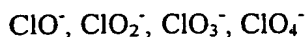
$R^1 = -H$ oder $-CH_3$,

$R^2 =$ verzweigter oder unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen,

$Y = NR^3R^4, N^+R^3R^4R^5 X^-$

$R^3, R^4, R^5 =$ substituierter oder unsubstituierter, verzweigter oder unverzweigter aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, wobei R^3, R^4 und R^5 gleich oder verschieden sein können und

$X^- = CH_3SO_4^-, NO_3^-, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, CH_3CH_2^-, NO_2^-, NO^-, CN^-, SCN^-, CNO^-,$

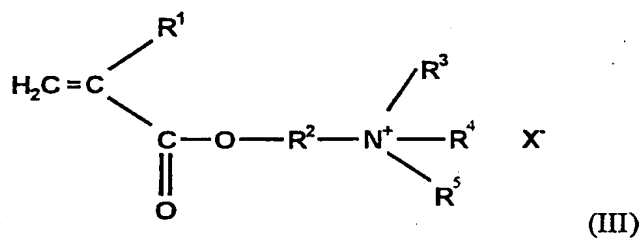
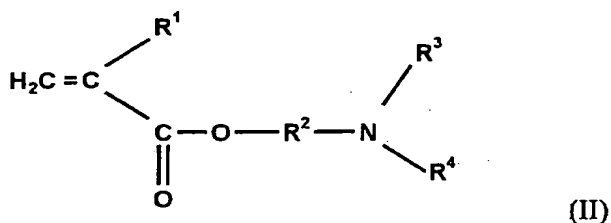


mit mindestens einem weiteren aliphatisch ungesättigten Monomeren durchgeführt wird.

- 5 Der Anteil von Monomeren gemäß Formel I in der Reaktionsmischung kann, um eine gute antimikrobielle Wirkung des Polymeren zu erhalten, zwischen 5 und 98 Mol-%, bevorzugt über 20 Mol-% oder zwischen 30 und 98 Mol-%, besonders bevorzugt über 50 Mol-%, ganz besonders bevorzugt zwischen 50 und 98 Mol-% oder zwischen 70 und 98 Mol-%, bezogen auf die Summe der Monomeren, liegen.

10

Die zur Herstellung der antimikrobiellen Copolymeren einsetzbaren Monomere der Formel I können daher auch durch die Formeln II (Acryloyloxyalkyldialkylamine) oder III (Acryloyloxyalkylammoniumsalze) beschrieben werden:



15

$\text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5$ haben die für Formel I genannten Bedeutungen.

- Als aliphatisch ungesättigte Monomere können alle Monomere verwendet werden, die eine Copolymerisation mit den Monomeren gemäß Formel I bzw. II oder III eingehen. Geeignet sind z. B. Acrylate oder Methacrylate, wie Acrylsäure, tert.-Butylmethacrylat oder Methylmethacrylat, Styrol, Vinylchlorid, Vinylether, Acrylamide, Acrylnitrile, Olefine (Ethylen, Propylen, Butylen, Isobutylen), Allylverbindungen, Vinylketone, Vinylessigsäure, Vinylacetat

20

oder Vinylester, insbesondere z. B. Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester, Methacrylsäurebutylester, Methacrylsäure-tert.-butylester, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäurebutylester, Acrylsäure-tert.-butylester, tert.-Butylaminoethylester, 2-Diethylaminoethylmethacrylat, 2-Diethylaminoethylvinylether, N-3-Diethylaminopropylethacrylamid, 3-Methacryloylaminopropyltrimethylammoniumchlorid, Methacrylsäure-3-dimethylaminopropylamid oder Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester.

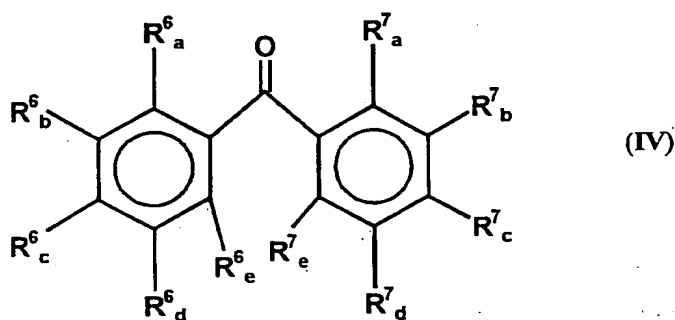
Bevorzugt handelt es sich bei den aliphatisch ungesättigten Monomeren um Acrylsäure- oder Methacrylsäureverbindungen.

10

Als Monomer gemäß Formel I bzw. II werden bevorzugt 2-Diethylaminoethylmethacrylat, 2-Dimethylaminoethylmethacrylat, 2-Dimethylaminoethylacrylat und 2-Diethylaminoethylacrylat eingesetzt.

15 Als Monomer gemäß Formel I bzw. III werden bevorzugt Methacryloyloxyalkyltrialkylammoniumsalze, besonders bevorzugt 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumsalze, insbesondere das entsprechende Methylsulfat (2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniummethosulfat) eingesetzt.

20 Als Benzophenonderivate, die als Monomer der Formel I bzw. III eingesetzt werden können, sind solche zu nennen, bei denen einer, mehrere oder alle Reste R^3 , R^4 oder R^5 als ein Benzophenon der Formel IV



25

mit

$R^6_{a-c}, R^7_{a-c} = H,$ ein- oder zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen jeweils gleich oder verschieden,

5 wobei die Anbindung dieses Benzophenons an das Stickstoffatom der Formel I bzw. III über einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest R^7_{a-c} erfolgt, ausgestaltet sind.

Die Indices a-e bezeichnen dabei gleiche oder verschiedene Substituentenarten. So kann z. B. R^6_a ein Wasserstoffatom und R^6_b eine Methylgruppe sein.

10

Als Monomer gemäß Formel I bzw. III können ebenfalls Acryloyloxyalkylbenzophenonammoniumsalze, besonders bevorzugt 2-Acryloyl-ethyl-4-benzoylbenzyltrimethylammoniumbromid bzw. die entsprechenden Methacrylderivate, wie 2-Methacryloyloxyethyl-4-benzoylbenzyltrimethylammoniumbromid eingesetzt werden.

15

Die erfindungsgemäßen antimikrobiellen Copolymere können durch Copolymerisation von Monomeren der Formel I bzw. II oder III mit einem oder mehreren aliphatisch ungesättigten Monomeren erhalten werden. Zweckmäßig erfolgt die Polymerisation radikalisch durch einen Radikalstarter oder strahleninduziert. Typische Vorgehensweisen sind in den Beispielen

20

beschrieben.

Die erfindungsgemäßen antimikrobiellen Copolymere können auch durch Copolymerisation von Monomeren der Formel I bzw. II oder III mit mindestens einem aliphatisch ungesättigten Monomeren auf einem Substrat erhalten werden. Es wird eine physisorbierte Beschichtung aus

25

dem antimikrobiellen Copolymer auf dem Substrat erhalten.

Als Substratmaterialien eignen sich vor allem alle polymeren Kunststoffe, wie z. B. Polyurethane, Polyamide, Polyester und -ether, Polyetherblockamide, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polycarbonate, Polyorganosiloxane, Polyolefine, Polysulfone, Polyisopren, Poly-Chloropren, Polytetrafluorethylen (PTFE), entsprechende Copolymere und Blends sowie natürliche und synthetische Kautschuke, mit oder ohne strahlungssensitive Gruppen. Das erfindungsge-

30

mäße Verfahren läßt sich auch auf Oberflächen von lackierten oder anderweitig mit Kunststoff beschichteten Metall-, Glas- oder Holzkörpern anwenden.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können die Copolymere durch
5 Pfropfpolymerisation eines Substrats mit Monomeren der Formel I bzw. II oder III und mindestens einem aliphatisch ungesättigten Monomeren erhalten werden. Die Pfropfung des Substrats ermöglicht eine kovalente Anbindung des antimikrobiellen Copolymers an das Substrat. Als Substrate können alle polymeren Materialien, wie die bereits genannten Kunststoffe, eingesetzt werden.

10

Die Oberflächen der Substrate können vor der Pfropfcopolymerisation nach einer Reihe von Methoden aktiviert werden. Hier können alle Standardmethoden zur Aktivierung von polymeren Oberflächen zum Einsatz kommen; beispielsweise kann die Aktivierung des Substrats vor der Pfropfpolymerisation durch UV-Strahlung, Plasmabehandlung, Coronabehandlung, Be-
15 flammung, Ozonisierung, elektrische Entladung oder γ -Strahlung durchgeführt werden. Zweckmäßig werden die Oberflächen zuvor in bekannter Weise mittels eines Lösemittels von Ölen, Fetten oder anderen Verunreinigungen befreit.

20

Die Aktivierung der Substrate kann durch UV-Strahlung im Wellenlängenbereich 170-400 nm, bevorzugt 170-250 nm erfolgen. Eine geeignete Strahlenquelle ist z. B. ein UV-Excimer-Gerät HERAEUS Noblelight, Hanau, Deutschland. Aber auch Quecksilberdampf lampen eignen sich zur Substrataktivierung, sofern sie erhebliche Strahlungsanteile in den genannten Bereichen emittieren. Die Expositionszeit beträgt im allgemeinen 0.1 Sekunden bis 20 Minuten,
25 vorzugsweise 1 Sekunde bis 10 Minuten.

30

Die Aktivierung des Substrats vor der Pfropfpolymerisation mit UV-Strahlung kann weiterhin mit einem zusätzlichen Photosensibilisator erfolgen. Hierzu wird der Photosensibilisator, wie z. B. Benzophenon auf die Substratoberfläche aufgebracht und bestrahlt. Dies kann ebenfalls mit einer Quecksilberdampflampe mit Expositionszeiten von 0.1 Sekunden bis 20 Minuten, vorzugsweise 1 Sekunde bis 10 Minuten, erfolgen.

Die Verwendung eines Benzophenonderivates im antimikrobiziden Copolymer der vorliegenden Erfindung ist bei der UV-Aktivierung des Substrats besonders vorteilhaft, da die Aktivierung des Substrats und die Polymerisierung – hier sowohl die Aufpfropfung der Monomere als auch des antimikrobiellen Copolymers an sich – über die vernetzende Wirkung der Benzophenongruppe eine besonders stark haftende und chemisch belastbare Verbindung ergibt.

Die Aktivierung kann erfindungsgemäß auch durch Plasmabehandlung mittels eines RF- oder Mikrowellenplasma (Hexagon, Fa. Technics Plasma, 85551 Kirchheim, Deutschland) in Luft, Stickstoff- oder Argon-Atmosphäre erreicht werden. Die Expositionszeiten betragen im allgemeinen 2 Sekunden bis 30 Minuten, vorzugsweise 5 Sekunden bis 10 Minuten. Der Energieeintrag liegt bei Laborgeräten zwischen 100 und 500 W, vorzugsweise zwischen 200 und 300 W.

Weiterhin lassen sich auch Corona-Geräte (Fa. SOFTAL, Hamburg, Deutschland) zur Aktivierung verwenden. Die Expositionszeiten betragen in diesem Falle in der Regel 1 bis 10 Minuten, vorzugsweise 1 bis 60 Sekunden.

Die Aktivierung durch elektrische Entladung, Elektronen- oder γ -Strahlen (z. B. aus einer Kobalt-60-Quelle) sowie die Ozonisierung ermöglicht kurze Expositionszeiten, die im allgemeinen 0.1 bis 60 Sekunden betragen.

Eine Beflammung von Substrat-Oberflächen führt ebenfalls zu deren Aktivierung. Geeignete Geräte, insbesondere solche mit einer Barriere-Flammfront, lassen sich auf einfache Weise bauen oder beispielsweise beziehen von der Fa. ARCOTEC, 71297 Mönsheim, Deutschland. Sie können mit Kohlenwasserstoffen oder Wasserstoff als Brenngas betrieben werden. In jedem Fall muß eine schädliche Überhitzung des Substrats vermieden werden, was durch innigen Kontakt mit einer gekühlten Metallfläche auf der von der Beflammungsseite abgewandten Substratoberfläche leicht erreicht wird. Die Aktivierung durch Beflammung ist dementsprechend auf verhältnismäßig dünne, flächige Substrate beschränkt. Die Expositionszeiten belaufen sich im allgemeinen auf 0.1 Sekunde bis 1 Minute, vorzugsweise 0.5 bis 2

Sekunden, wobei es sich ausnahmslos um nicht leuchtende Flammen handelt und die Abstände der Substratoberflächen zur äußeren Flammenfront 0.2 bis 5 cm, vorzugsweise 0.5 bis 2 cm betragen.

- 5 Die so aktivierten Substratoberflächen werden nach bekannten Methoden, wie Tauchen, Sprühen oder Streichen, mit Monomeren der Formel I bzw. II oder III (Komponente I) und einem oder mehreren aliphatisch ungesättigten Monomeren (Komponente II), gegebenenfalls in Lösung, beschichtet. Als Lösemittel haben sich Wasser und Wasser-Ethanol-Gemische bewährt, doch sind auch andere Lösemittel verwendbar, sofern sie ein ausreichendes Lösever-
- 10 mögen für die Monomeren aufweisen und die Substratoberflächen gut benetzen. Lösungen mit Monomerengehalten von 1 bis 10 Gew.-%, beispielsweise mit etwa 5 Gew.-% haben sich in der Praxis bewährt und ergeben im allgemeinen in einem Durchgang zusammenhängende, die Substratoberfläche bedeckende Beschichtungen mit Schichtdicken, die mehr als 0.1 µm betragen können.

15

- Die Propfcopolymerisation der auf die aktivierten Oberflächen aufgebrachten Monomeren kann zweckmäßig durch Strahlen im kurzwelligen Segment des sichtbaren Bereiches oder im langwelligen Segment des UV-Bereiches der elektromagnetischen Strahlung initiiert werden. Gut geeignet ist z. B. die Strahlung eines UV-Excimers der Wellenlängen 250 bis 500 nm,
- 20 vorzugsweise von 290 bis 320 nm. Auch hier sind Quecksilberdampflampen geeignet, sofern sie erhebliche Strahlungsanteile in den genannten Bereichen emittieren. Die Expositionszeiten betragen im allgemeinen 10 Sekunden bis 30 Minuten, vorzugsweise 2 bis 15 Minuten.

- Weiterhin läßt sich eine Pfcopolymerisation der erfindungsgemäßen Comonomerzusam-
- 25 mensetzungen auch durch ein Verfahren erreichen, das in der europäischen Patentanmeldung O 872 512 beschrieben ist, und auf einer Pfcopolymerisation von eingequollenen Monomer- und Initiator-molekülen beruht. Das zur Quellung eingesetzte Monomer kann Komponente II sein.

- 30 Die erfindungsgemäßen, antimikrobiellen Copolymere aus Monomeren gemäß Formel I bzw. II oder III (Komponente I) und mindestens einem weiteren aliphatisch ungesättigten Monomeren

(Komponente II), zeigen auch ohne Pfropfung auf eine Substratoberfläche ein mikrobizides oder antimikrobielles Verhalten. Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß die Copolymerisation der Komponenten I und II auf einem Substrat durchgeführt wird.

5

Die Komponenten können in Lösung auf das Substrat aufgebracht werden. Als Lösungsmittel eignen sich beispielsweise Wasser, Ethanol, Methanol, Methylethylketon, Diethylether, Dioxan, Hexan, Heptan, Benzol, Toluol, Chloroform, Dichlormethan, Tetrahydrofuran und Acetonitril. Als Lösemittel für Komponente I kann auch Komponente II dienen.

10 Die erfindungsgemäße, antimikrobiellen Copolymere können auch direkt, d. h. nicht durch Polymerisation der Komponenten auf einem Substrat, sondern als antimikrobielle Beschichtung eingesetzt werden. Geeignete Beschichtungsmethoden sind die Auftragung der Copolymere in Lösung oder als Schmelze.

15 Die Lösung der erfindungsgemäßen Polymeren können z. B. durch Tauchen, Aufsprühen oder Lackieren auf die Substrate aufgebracht werden.

Werden die erfindungsgemäßen Polymere ohne Pfropfung direkt auf der Substratoberfläche erzeugt, so können übliche Radikalinitiatoren zugesetzt werden. Als Initiatoren lassen sich bei
20 der Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymere u. a. Azonitrile, Alkylperoxide, Hydroperoxide, Acylperoxide, Peroxoketone, Perester, Peroxocarbonate, Peroxodisulfat, Persulfat und alle üblichen Photoinitiatoren wie z. B. Acetophenone, α -Hydroxyketone, Dimethylketale und Benzophenon verwenden. Die Polymerisationsinitiierung kann weiterhin auch thermisch oder wie bereits ausgeführt, durch elektromagnetische Strahlung, wie
25 z. B. UV-Licht oder γ -Strahlung erfolgen.

Verwendung der modifizierten Polymersubstrate

30 Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind die Verwendung der erfindungsgemäßen antimikrobiellen Polymere zur Herstellung von antimikrobiell wirksamen Erzeugnissen und

die so hergestellten Erzeugnisse als solche. Die Erzeugnisse können erfindungsgemäß modifizierte Polymersubstrate enthalten oder aus diesen bestehen. Solche Erzeugnisse basieren vorzugsweise auf Polyamiden, Polyurethanen, Polyetherblockamiden, Polyesteramiden oder -imiden, PVC, Polyolefinen, Silikonen, Polysiloxanen, Polymethacrylat oder Polyterephthalaten, die mit erfindungsgemäßen Polymeren modifizierte Oberflächen aufweisen.

Antimikrobiell wirksame Erzeugnisse dieser Art sind beispielsweise Maschinenteile für die Lebensmittelverarbeitung, Bauteile von Klimaanlage, Bedachungen, Badezimmer- und Toilettenartikel, Küchenartikel, Komponenten von Sanitäreinrichtungen, Komponenten von Tierkäfigen und -behausungen, Spielwaren, Komponenten in Wassersystemen, Lebensmittelverpackungen, Bedienelemente (Touch Panel) von Geräten und Kontaktlinsen.

Die erfindungsgemäßen Copolymere oder Pfcopolymere können überall verwendet werden, wo es auf möglichst bakterienfreie d.h. mikrobizide Oberflächen oder Oberflächen mit Antihafteigenschaften ankommt. Verwendungsbeispiele für die erfindungsgemäßen Copolymeren oder Pfcopolymere sind insbesondere Lacke, Schutzanstriche oder Beschichtungen in den folgenden Bereichen:

- Marine: Schiffsrümpfe, Hafenanlagen, Bojen, Bohrplattformen, Ballastwassertanks
- 20 - Haus: Bedachungen, Keller, Wände, Fassaden, Gewächshäuser, Sonnenschutz, Gartenzäune, Holzschutz
- Sanitär: Öffentliche Toiletten, Badezimmer, Duschvorhänge, Toilettenartikel, Schwimmbad, Sauna, Fugen, Dichtmassen
- Lebensmittel: Maschinen, Küche, Küchenartikel, Schwämme, Spielwaren, Lebensmittelverpackungen, Milchverarbeitung, Trinkwassersysteme, Kosmetik
- 25 - Maschinenteile: Klimaanlage, Ionentauscher, Brauchwasser, Solaranlagen, Wärmetauscher, Bioreaktoren, Membranen
- Medizintechnik: Kontaktlinsen, Windeln, Membranen, Implantate
- Gebrauchsgegenstände: Autositze, Kleidung (Strümpfe, Sportbekleidung), Krankenhauseinrichtungen, Türgriffe, Telefonhörer, Öffentliche Verkehrsmittel, Tierkäfige, Registrierkassen, Teppichboden, Tapeten
- 30

Die erfindungsgemäßen Copolymere bzw. Beschichtungen aus diesen Copolymeren finden auch als Komponenten für die Formulierung von Farben und Lacken, z. B. als Zuschlagsstoff oder als Beschichtung eines Zuschlagsstoffs oder Pigments Verwendung.

- 5 Außerdem sind Gegenstände der vorliegenden Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäß mit erfindungsgemäßen Polymeren oder Verfahren an der Oberfläche modifizierten Polymersubstrate zur Herstellung von Hygieneerzeugnissen oder medizintechnischen Artikeln. Die obigen Ausführungen über bevorzugte Materialien gelten entsprechend. Solche Hygieneerzeugnisse sind beispielsweise Zahnbürsten, Toilettensitze, Kämme und
- 10 Verpackungsmaterialien. Unter die Bezeichnung Hygieneartikel fallen auch andere Gegenstände, die u.U. mit vielen Menschen in Berührung kommen, wie Telefonhörer, Handläufe von Treppen, Tür- und Fenstergriffe sowie Haltegurte und -griffe in öffentlichen Verkehrsmitteln. Medizintechnische Artikeln sind z. B. Katheter, Schläuche, Abdeckfolien oder auch chirurgische Bestecke.

15

Zur weiteren Beschreibung der vorliegenden Erfindung werden die folgenden Beispiele gegeben, die die Erfindung weiter erläutern, nicht aber ihren Umfang begrenzen sollen, wie er in den Patentansprüchen dargelegt ist.

20

Beispiel 1:

- 8,5 ml 2-Diethylaminoethylmethacrylat (Fa. Aldrich), 3,5 ml Methacrylsäuremethylester (Fa. Aldrich) und 60 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzu-
- 25 strom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,15 g Azobisisobutyronitril gelöst in 4 ml Ethylmethylethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,6 l entmineralisiertes Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filtrückstand mit 100 ml einer 10 %igen Lösung von
- 30 Ethanol in Wasser gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

Beispiel 1a:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 1 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Staphylococcus aureus mehr nachweisbar.

Beispiel 1b:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 1 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^3 abgefallen.

Beispiel 2:

8,5 ml 2-Diethylaminoethylmethacrylat (Fa. Aldrich), 3,5 ml Methacrylsäurebutylester (Fa. Aldrich) und 60 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,15 g Azobisisobutyronitril gelöst in 4 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,6 l entmineralisiertes Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filtrückstand mit 100 ml einer 10 %igen Lösung von Ethanol in Wasser gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

Beispiel 2a:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 2 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^3 abgefallen.

Beispiel 2b:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 2 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach
5 Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^3 abgefallen.

10 Beispiel 3:

8,5 ml 2-Diethylaminoethylmethacrylat (Fa. Aldrich), 3,5 ml Methacrylsäure-tert-butylester (Fa. Aldrich) und 60 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,15 g Azobisisobutyronitril gelöst in 4 ml Ethylmethyleketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und
15 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,6 l entmineralisiertes Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filtrerrückstand mit 100 ml einer 10 %igen Lösung von Ethanol in Wasser gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

20

Beispiel 3a:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 3 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der
25 Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^3 abgefallen.

Beispiel 3b:

30 0,05 g des Produktes aus Beispiel 3 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^3 abgefallen.

Beispiel 4:

10 ml 2-Diethylaminoethylmethacrylat (Fa. Aldrich), 2 ml Methacrylsäureethylester (Fa. Aldrich) und 60 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,15 g Azobisisobutyronitril gelöst in 4 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zutropft. Das Gemisch wird auf 70° C erhitzt und 72 h
5 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,6 l entmineralisiertes Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filtrerrückstand mit 100 ml einer 10 %igen Lösung von Ethanol in Wasser gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß
10 wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

Beispiel 4a:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 4 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der
15 Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^4 abgefallen.

Beispiel 4b:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 4 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml
20 der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^3 abgefallen.

25

Beispiel 5:

3 g 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniummethosulfat (80 Gew.-% Lösung in Wasser) (Fa. Aldrich), 9 g Methacrylsäuremethylester (Fa. Aldrich), und 60 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden
30 0,15 g Azobisisobutyronitril gelöst in 4 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zutropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach

Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 l VE-Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filtrerrückstand mit 100 ml VE-Wasser gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

5

Beispiel 5a:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 5 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf
10 dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^4 abgefallen.

Beispiel 5b:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 5 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten
15 wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^4 abgefallen.

Beispiel 6:

6 g 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniummethosulfat (80 Gew.-% Lösung in Wasser) (Fa. Aldrich), 6 g Methacrylsäurebutylester (Fa. Aldrich), und 60 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,15 g Azobisisobutyronitril gelöst in 4 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das
25 Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 l Isopropanol eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filtrerrückstand mit 100 ml Isopropanol gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

30

Beispiel 6a:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 6 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von *Staphylococcus aureus* mehr nachweisbar.

5

Beispiel 6b:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 6 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach
10 Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^2 abgefallen.

Beispiel 7:

15 6 g 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniummethosulfat (80 Gew.-% Lösung in Wasser) (Fa. Aldrich), 6 g Methacrylsäure-tert.-butylester (Fa. Aldrich) und 60 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,15 g Azobisisobutyronitril gelöst in 4 ml Ethylmethyleketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach
20 Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 l Cyclohexan eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filtrückstand mit 100 ml Cyclohexan gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

Beispiel 7a:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 7 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^2 abgefallen.

30

Beispiel 7b:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 7 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^2 abgefallen.

5

Beispiel 8:

10 4 g 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniummethosulfat (80 Gew.-% Lösung in Wasser) (Fa. Aldrich), 8 g Methacrylsäureethylester (Fa. Aldrich) und 60 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,15 g Azobisisobutyronitril gelöst in 4 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf
15 dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 l VE-Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filtrückstand mit 100 ml VE-Wasser gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

20

Beispiel 8a:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 8 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der
25 Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von *Staphylococcus aureus* mehr nachweisbar.

Beispiel 8b:

30 0,05 g des Produktes aus Beispiel 8 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^3 abgefallen.

Beispiel 9:

Eine Polyamid 12-Folie wird 2 Minuten bei einem Druck von 1 mbar der 172 nm-Strahlung einer Excimerstrahlungsquelle der Fa. Heraeus ausgesetzt. Die so aktivierte Folie wird unter Schutzgas in einen Bestrahlungsreaktor gelegt und fixiert. Daraufhin wird die Folie im Schutzgasgegenstrom mit 20 ml einer Mischung auf 6 g 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniummethosulfat (80 Gew.-%ige Lösung in Wasser) (Fa. Aldrich), 6 g Methacrylsäurebutylester (Fa. Aldrich) und 60 g Ethanol überschichtet. Die Bestrahlungskammer wird verschlossen und im Abstand von 10 cm unter eine Excimerbestrahlungseinheit der Fa. Heraeus gestellt, die eine Emission der Wellenlänge 308 nm aufweist. Die Bestrahlung wird gestartet, die Belichtungsdauer beträgt 15 Minuten. Die Folie wird anschließend entnommen und mit 30 ml Ethanol abgespült. Die Folie wird dann 12 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet. Anschließend wird die Folie in Wasser 5 mal 6 Stunden bei 30 °C extrahiert, dann bei 50 °C 12 Stunden getrocknet.

15

Im Anschluß wird die Rückseite der Folie in gleicher Weise behandelt, so daß man abschließend eine beidseitig mit gepfropftem Polymer beschichtete Polyamidfolie erhält.

Beispiel 9a:

Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 9 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Staphylococcus aureus mehr nachweisbar.

25

Beispiel 9b:

Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 9 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^3 abgefallen.

30

Beispiel 10:

Eine Polyamid 12-Folie wird 2 Minuten bei einem Druck von 1 mbar der 172 nm-Strahlung einer Excimerstrahlungsquelle der Fa. Heraeus ausgesetzt. Die so aktivierte Folie wird unter Schutzgas in einen Bestrahlungsreaktor gelegt und fixiert. Daraufhin wird die Folie im Schutzgasgegenstrom mit 20 ml einer Mischung auf 6 g 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniummethosulfat (80 Gew.-%ige Lösung in Wasser) (Fa. Aldrich), 6 g Methacrylsäure-tert.-butylester (Fa. Aldrich) und 60 g Ethanol überschichtet. Die Bestrahlungskammer wird verschlossen und im Abstand von 10 cm unter eine Excimerbestrahlungseinheit der Fa. Heraeus gestellt, die eine Emission der Wellenlänge 308 nm aufweist. Die Bestrahlung wird gestartet, die Belichtungsdauer beträgt 15 Minuten. Die Folie wird anschließend entnommen und mit 30 ml Ethanol abgespült. Die Folie wird dann 12 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet. Anschließend wird die Folie in Wasser 5 mal 6 Stunden bei 30 °C extrahiert, dann bei 50 °C 12 Stunden getrocknet.

Im Anschluß wird die Rückseite der Folie in gleicher Weise behandelt, so daß man abschließend eine beidseitig mit gepfropftem Polymer beschichtete Polyamidfolie erhält.

Beispiel 10a:

Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 10 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von *Staphylococcus aureus* mehr nachweisbar.

Beispiel 10b:

Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 10 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^4 abgefallen.

Beispiel 11:

12 g 2-Acryloyloxyethyl-4-benzoylbenzyltrimethylammoniumbromid (Fa. Aldrich), 12 g Methacrylsäurebutylester (Fa. Aldrich), und 120 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,3 g
5 Azobisisobutyronitril gelöst in 8 ml Ethylmethylether unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 l VE-Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filtrückstand mit 100 ml VE-
10 Wasser gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

Beispiel 11a:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 11 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylo-
15 coccus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^4 abgefallen.

Beispiel 11b:

20 0,05 g des Produktes aus Beispiel 11 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^4 abgefallen.

25

Beispiel 12:

12 g 2-Acryloyloxyethyl-4-benzoylbenzyltrimethylammoniumbromid (Fa. Aldrich), 12 g Methacrylsäure-tert.-butylester (Fa. Aldrich), und 120 ml Ethanol werden in einem
30 Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,3 g Azobisisobutyronitril gelöst in 8 ml Ethylmethylether unter Rühren langsam zugetropft. Das

Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 l VE-Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filtrerrückstand mit 100 ml VE-Wasser gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das
5 Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

Beispiel 12a:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 12 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der
10 Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^2 abgefallen.

Beispiel 12b:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 12 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach
15 Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^3 abgefallen.

Beispiel 13:

12 g 2-Acryloyloxyethyl-4-benzoylbenzyltrimethylammoniumbromid (Fa. Aldrich), 12 g Methacrylsäuremethylester (Fa. Aldrich), und 120 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,3 g Azobisisobutyronitril gelöst in 8 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das
25 Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 l VE-Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filtrerrückstand mit 100 ml VE-Wasser gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

30

Beispiel 13a:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 13 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^3 abgefallen.

5

Beispiel 13b:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 13 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^3 abgefallen.

10

Beispiel 14:

12 g 2-Acryloyloxyethyl-4-benzoylbenzyltrimethylammoniumbromid (Fa. Aldrich), 8 g Methacrylsäure-tert.-butylester (Fa. Aldrich), und 100 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,25 g Azobisisobutyronitril gelöst in 6 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 l VE-Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filtrückstand mit 100 ml VE-Wasser gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

20

Beispiel 14a:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 14 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^3 abgefallen.

30

Beispiel 14b:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 14 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^3 abgefallen.

5

Beispiel 15:

6 g 2-Acryloyloxyethyl-4-benzoylbenzyltrimethylammoniumbromid (Fa. Aldrich), 10 g Methacrylsäure-tert.-butylester (Fa. Aldrich), und 80 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,2 g Azobisisobutyronitril gelöst in 5 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 l VE-Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filtrerrückstand mit 100 ml VE-Wasser gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

Beispiel 15a:

20 0,05 g des Produktes aus Beispiel 15 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^4 abgefallen.

25

Beispiel 15b:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 15 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^5 abgefallen.

30

Beispiel 16:

Eine Polyamid 12-Folie wird 2 Minuten bei einem Druck von 1 mbar der 172 nm-Strahlung einer Excimerstrahlungsquelle der Fa. Heraeus ausgesetzt. Die so aktivierte Folie wird unter Schutzgas in einen Bestrahlungsreaktor gelegt und fixiert. Daraufhin wird die Folie im Schutzgasgegenstrom mit 20 ml einer Mischung auf 14 g 2-Acryloyloxyethyl-4-benzoylbenzylidimethylammoniumbromid (Fa. Aldrich), 8 g Methacrylsäure-tert.-butylester (Fa. Aldrich) und 60 g Ethanol überschichtet. Die Bestrahlungskammer wird verschlossen und im Abstand von 10 cm unter eine Excimerbestrahlungseinheit der Fa. Heraeus gestellt, die eine Emission der Wellenlänge 308 nm aufweist. Die Bestrahlung wird gestartet, die Belichtungsdauer beträgt 15 Minuten. Die Folie wird anschließend entnommen und mit 30 ml Ethanol abgespült. Die Folie wird dann 12 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet. Anschließend wird die Folie in Wasser 5 mal 6 Stunden bei 30 °C extrahiert, dann bei 50 °C 12 Stunden getrocknet.

Im Anschluß wird die Rückseite der Folie in gleicher Weise behandelt, so daß man abschließend eine beidseitig mit gepfropftem Polymer beschichtete Polyamidfolie erhält.

Beispiel 16a:

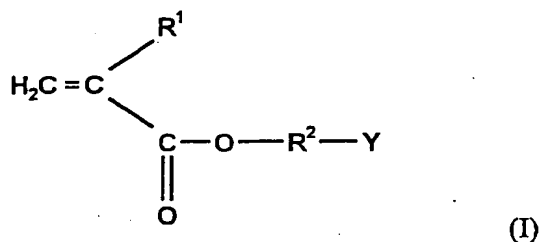
Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 16 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^4 abgefallen.

Beispiel 16b:

Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 16 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^4 abgefallen.

Patentansprüche:

1. Antimikrobielle Copolymere, erhältlich durch Copolymerisation eines Monomeren der Formel I



mit

$\text{R}^1 = -\text{H}$ oder $-\text{CH}_3$,

$\text{R}^2 =$ verzweigter oder unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen,

$\text{Y} = \text{NR}^3\text{R}^4, \text{N}^+\text{R}^3\text{R}^4\text{R}^5 \text{X}^-$

$\text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5 =$ substituierter oder unsubstituierter, verzweigter oder unverzweigter aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, wobei R^3, R^4 und R^5 gleich oder verschieden sein können und

$\text{X}^- = \text{CH}_3\text{SO}_4^-, \text{NO}_3^-, \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{CH}_3\text{CH}_2^-, \text{NO}_2^-, \text{NO}^-, \text{CN}^-, \text{SCN}^-, \text{CNO}^-, \text{ClO}^-, \text{ClO}_2^-, \text{ClO}_3^-, \text{ClO}_4^-$

mit mindestens einem weiteren aliphatisch ungesättigten Monomeren.

2. Antimikrobielle Copolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die aliphatisch ungesättigten Monomere Methacrylsäureverbindungen sind.

3. Antimikrobielle Copolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,

daß die aliphatisch ungesättigten Monomere Acrylsäureverbindungen sind.

4. Antimikrobielle Copolymere nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

5 daß als aliphatisch ungesättigte Monomere Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester, Methacrylsäurebutylester, Methacrylsäure-tert.-butylester, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäurebutylester, Acrylsäure-tert.-butylester, tert.-Butylaminoethylester, 2-Diethylaminoethylvinylether, N-3-Dimethylaminopropylmethacrylamid, 3-Methacryloylaminopropyltrimethylammoniumchlorid, 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniummethosulfat, 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid, Methacrylsäure-3-dimethylaminopropylamid oder
10 Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester eingesetzt werden.

5. Antimikrobielle Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 4,

15 dadurch gekennzeichnet,

daß die Copolymerisation auf einem Substrat durchgeführt wird.

6. Antimikrobielle Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet,

20 daß die Copolymerisation als Pfropfpolymerisation eines Substrats durchgeführt wird.

7. Antimikrobielle Copolymere nach Anspruch 6,

dadurch gekennzeichnet,

25 daß das Substrat vor der Pfropfpolymerisation durch UV-Strahlung, Plasmabehandlung, Coronabehandlung, Beflammung, Ozonisierung, elektrische Entladung oder γ -Strahlung aktiviert wird.

8. Antimikrobielle Copolymere nach Anspruch 6,

dadurch gekennzeichnet,

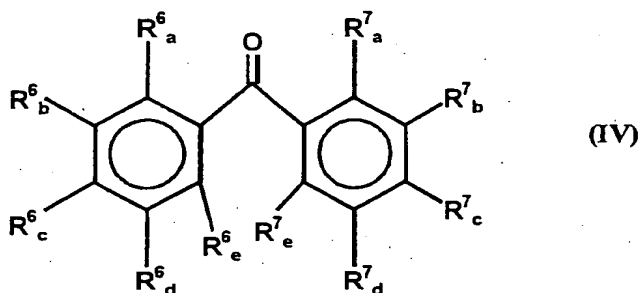
30 daß das Substrat vor der Pfropfpolymerisation durch UV-Strahlung mit einem Photoinitiator aktiviert wird.

9. Antimikrobielle Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Monomer der Formel I 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniummethosulfat
eingesetzt wird.

5

10. Antimikrobielle Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
daß einer oder mehrere der Reste R^3 , R^4 , R^5 ein Benzophenonderivat der Formel IV

10



mit

- 15 R^6_{a-c} , R^7_{a-c} = H, ein- oder zweiwertiger
Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5
Kohlenstoffatomen jeweils gleich oder
verschieden,

wobei die Anbindung des Benzophenonderivats an das Stickstoffatom der Formel I über
20 einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest R^7_{a-c} erfolgt, ist.

11. Antimikrobielle Polymere nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Monomer der Formel I 2-Acryloyloxyethyl-4-benzoylbenzyltrimethylammonium-
25 bromid oder 2-Methacryloyloxyethyl-4-benzoylbenzyltrimethylammoniumbromid
eingesetzt werden.

12. Antimikrobielle Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 8,

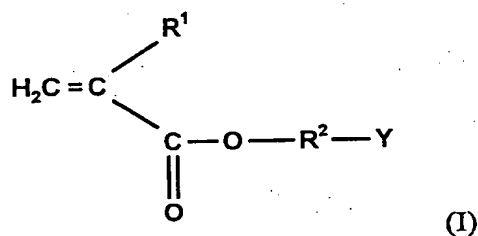
dadurch gekennzeichnet,

daß als Monomer der Formel I 2-Dimethylaminoethylmethacrylat, 2-Diethylaminoethylmethacrylat, 2-Dimethylaminoethylacrylat oder 2-Diethylaminoethylacrylat eingesetzt wird.

13. Verfahren zur Herstellung antimikrobieller Copolymere,

dadurch gekennzeichnet,

daß eine Copolymerisation eines Monomeren der Formel I



mit

$\text{R}^1 = -\text{H}$ oder $-\text{CH}_3$,

$\text{R}^2 =$ verzweigter oder unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen,

$\text{Y} = \text{NR}^3\text{R}^4, \text{N}^+\text{R}^3\text{R}^4\text{R}^5 \text{X}^-$

$\text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5 =$ substituierter oder unsubstituierter, verzweigter oder unverzweigter aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, wobei R^3, R^4 und R^5 gleich oder verschieden sein können und

$\text{X}^- = \text{CH}_3\text{SO}_4^-, \text{NO}_3^-, \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{CH}_3\text{CH}_2^-, \text{NO}_2^-, \text{NO}^-, \text{CN}^-, \text{SCN}^-, \text{CNO}^-, \text{ClO}^-, \text{ClO}_2^-, \text{ClO}_3^-, \text{ClO}_4^-$

mit mindestens einem weiteren aliphatisch ungesättigten Monomeren durchgeführt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13,
dadurch gekennzeichnet,
daß die aliphatisch ungesättigten Monomere Methacrylsäureverbindungen sind.
- 5 15. Verfahren nach Anspruch 13,
dadurch gekennzeichnet,
daß die aliphatisch ungesättigten Monomere Acrylsäureverbindungen sind.
- 10 16. Verfahren nach Anspruch 13,
dadurch gekennzeichnet,
daß als aliphatisch ungesättigte Monomere Methacrylsäuremethylester,
Methacrylsäureethylester, Methacrylsäurebutylester, Methacrylsäure-tert.-butylester,
Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäurebutylester, Acrylsäure-tert.-butyl-
15 ester, tert.-Butylaminoethylester, 2-Diethylaminoethylvinylether, N-3-Dimethyl-
aminopropylmethacrylamid, 3-Methacryloylaminopropyltrimethylammoniumchlorid, 2-
Methacryloyloxyethyltrimethylammoniummethosulfat, 2-Methacryloyloxyethyltri-
methylammoniumchlorid, Methacrylsäure-3-dimethylaminopropylamid oder
Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester eingesetzt werden.
- 20 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 16,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Copolymerisation auf einem Substrat durchgeführt wird.
- 25 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 16,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Copolymerisation als Pfropfpolymerisation eines Substrats durchgeführt wird.
- 30 19. Verfahren nach Anspruch 18,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Substrat vor der Pfropfpolymerisation durch UV-Strahlung, Plasmabehandlung,
Coronabehandlung, Beflammung, Ozonisierung, elektrische Entladung oder γ -Strahlung

aktiviert wird.

20. Verfahren nach Anspruch 18,

dadurch gekennzeichnet,

5 daß das Substrat vor der Pflropfpolymerisation durch UV-Strahlung mit einem Photoinitiator aktiviert wird.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 20,

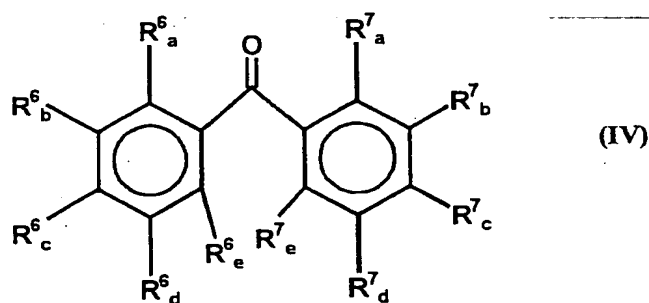
dadurch gekennzeichnet,

10 daß als Monomer der Formel I 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniummethosulfat eingesetzt wird.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 21,

dadurch gekennzeichnet,

15 daß als einer oder mehrerer der Reste R^3 , R^4 oder R^5 ein Benzophenon der Formel IV



20 mit

$R^{6_{a-c}}, R^{7_{a-c}}$

=

H, ein- oder zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen jeweils gleich oder verschieden,

25

wobei die Anbindung des Benzophenonderivats an das Stickstoffatom der Formel I über einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest $R^{7_{a-c}}$ eingesetzt wird.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 21,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Monomer der Formel I 2-Acryloyloxyethyl-4-benzoylbenzyltrimethylammonium-
bromid oder 2-Methacryloyloxyethyl-4-benzoylbenzyltrimethylammoniumbromid
eingesetzt werden.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 20,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Monomer der Formel I 2-Dimethylaminoethylmethacrylat, 2-
Diethylaminoethylmethacrylat, 2-Dimethylaminoethylacrylat, 2-Diethylaminoethylacrylat
eingesetzt wird.

25. Verwendung der antimikrobiellen Polymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 zur
Herstellung von Erzeugnissen mit einer antimikrobiellen Beschichtung aus dem Polymer.

26. Verwendung der antimikrobiellen Polymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 zur
Herstellung von medizinischen Artikeln mit einer antimikrobiellen Beschichtung aus dem
Polymer.

27. Verwendung der antimikrobiellen Polymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 zur
Herstellung von Hygieneartikeln mit einer antimikrobiellen Beschichtung aus dem
Polymer.

28. Verwendung der antimikrobiellen Polymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 in
Lacken, Schutzanstrichen und Beschichtungen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/06812

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08F20/34 A01N33/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C08F A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 862 859 A (HÜLS AG) 9 September 1998 (1998-09-09) cited in the application claims 1,2	1-28
A	FR 2 757 866 A (CATALYSE SRL) 3 July 1998 (1998-07-03) claim 1	1-28
A	GB 2 043 081 A (BIO-RAD LABORATORIES INC.) 1 October 1980 (1980-10-01) claim 1	1-28
A	DE 196 46 965 A (RÖHM GMBH) 4 June 1998 (1998-06-04) claim 1	1-28

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "Δ" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 October 2000

Date of mailing of the international search report

07/11/2000

Name and mailing address of the ISA
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cauwenberg, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/06812

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 862859	A	09-09-1998	DE 19709076 A	10-09-1998
			CA 2231120 A	06-09-1998
			JP 10251340 A	22-09-1998
			NO 980980 A	07-09-1998
			US 6096800 A	01-08-2000
FR 2757866	A	03-07-1998	AU 5769998 A	31-07-1998
			EP 0948548 A	13-10-1999
			WO 9829463 A	09-07-1998
GB 2043081	A	01-10-1980	US 4237218 A	02-12-1980
			CA 1192155 A	20-08-1985
			DE 2940150 A	21-08-1980
			JP 55108286 A	20-08-1980
DE 19646965	A	04-06-1998	DE 19654897 A	04-06-1998
			AU 5051498 A	03-06-1998
			WO 9821253 A	22-05-1998
			EP 0938511 A	01-09-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/06812

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 COBF20/34 A01N33/12

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 COBF A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 862 859 A (HÜLS AG) 9. September 1998 (1998-09-09) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,2	1-28
A	FR 2 757 866 A (CATALYSE SRL) 3. Juli 1998 (1998-07-03) Anspruch 1	1-28
A	GB 2 043 081 A (BIO-RAD LABORATORIES INC.) 1. Oktober 1980 (1980-10-01) Anspruch 1	1-28
A	DE 196 46 965 A (RÖHM GMBH) 4. Juni 1998 (1998-06-04) Anspruch 1	1-28

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"I" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Oktober 2000

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

07/11/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cauwenberg, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/06812

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 862859 A	09-09-1998	DE 19709076 A	10-09-1998
		CA 2231120 A	06-09-1998
		JP 10251340 A	22-09-1998
		NO 980980 A	07-09-1998
		US 6096800 A	01-08-2000
FR 2757866 A	03-07-1998	AU 5769998 A	31-07-1998
		EP 0948548 A	13-10-1999
		WO 9829463 A	09-07-1998
GB 2043081 A	01-10-1980	US 4237218 A	02-12-1980
		CA 1192155 A	20-08-1985
		DE 2940150 A	21-08-1980
		JP 55108286 A	20-08-1980
DE 19646965 A	04-06-1998	DE 19654897 A	04-06-1998
		AU 5051498 A	03-06-1998
		WO 9821253 A	22-05-1998
		EP 0938511 A	01-09-1999